

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-93062

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 23 C 14/24  
H 01 B 13/00  
H 01 L 39/24

識別記号

HCU Z  
ZAA B

庁内整理番号

8520-4K  
7364-5G  
8728-5F※

⑬ 公開 平成2年(1990)4月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 レーザ光による膜形成装置

⑯ 特 願 昭63-244811

⑰ 出 願 昭63(1988)9月29日

⑱ 発 明 者 中 村 英 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 佐々木 光夫 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 木 下 純 一 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 山 田 穰 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## (従来技術)

## 1. 発明の名称

レーザ光による膜形成装置

## 2. 特許請求の範囲

レーザ照射手段から照射されたレーザ光を透過する透過窓を有し内部に被処理体を配置した真空容器と、この真空容器の透過窓に対向する内壁に設けられて上記透過窓から入射し上記被処理体の上部を通過したレーザ光を吸収するレーザ吸収体と、上記透過窓近傍から反応ガスを供給する反応ガス供給手段と、上記被処理体の上方向から粉末材料を供給する粉末供給手段と、上記被処理体近傍にプラズマを発生させる放電手段とを具備することを特徴とするレーザ光による膜形成装置。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は真空容器内に配置された基板等の被処理体表面にレーザ光を使用して膜を形成するレーザ光による膜形成装置に関する。

第8図はレーザ光による膜形成装置の構成図であって、矩形箱状に形成された真空容器1内には基板2が配置されている。また、この真空容器1の上部における基板2と対向する位置にはノズル3が内部に突出する如く設けられている。このノズル3は外筒4および内筒5を同軸状に配置し、且つその先端部に電極6を設けたものとなっている。そして、この電極6と基板2との間に直流高電圧電源7が接続されて、基板2との間に直流高電圧電源7が接続されて、基板2に負の高電圧が加わるようになっている。一方、ノズル3にはO<sub>2</sub>ガス等の反応ガスを供給する反応ガス供給装置8および金属または金属化合物等の粉末材料を供給する粉末材料供給装置9が設けられている。なお、反応ガス供給装置8はポンベ10から反応ガスをノズル3内に供給するものとなっており、また粉末材料供給装置9はホッパ11に蓄えられている粉末材料を外筒4と内筒5とで形成される供給路12に供給するものとなっている。またレ

ーザ光源13が備えられ、このレーザー光源13から出力されたレーザー光13aが光ファイバ14で伝達されてノズル3内に照射されるようになっていゝ。なお、16は真空容器1の真空排出系である。

かかる装置においては基板2に負の高電圧が印加され、これと同時にポンベ10から反応ガスがノズル3内に供給されるとともに粉末材料が供給路12に供給される。これにより、基板2と電極6の間にグロー放電が発生して反応ガスが活性化する。この状態においてレーザー光13aをノズル3内を通して真空容器1内に照射すると、粉末材料は溶解蒸気化し、かつ反応ガスと反応して金属化合物を発生する。この金属化合物は基板2と電極6との間の電圧勾配によって基板2に吸引されて堆積する。そして、基板2の表面上には金属化合物の膜が形成される。

ところで、レーザー光13aは粉末材料の溶解と基板2上における金属化合物の堆積の助長との各作用を生じさせる。ところが上記装置ではレーザ

光13aを粉末材料の供給経路と同一でかつ直接基板2の上面に照射する構成として上記各作用を実現しているが、このような構成ではレーザー光13aの出力を小さくする粉末材料が溶解せず、また反対に出力を大きくすると基板2へダメージを与えることになる。従って、上記各作用を実現するためにレーザー光13aの出力をコントロールすることが非常に難しくなっている。また、レーザー光13aを粉末材料の供給経路と同一としているので、レーザー光13aのエネルギーが粉末材料に吸収されてエネルギー密度が不均一となる。また、この供給機構では粉末の供給量をコントロールすることが難しい。さらに、同構成のために反応ガスの流量が小さいと、溶解しガス化した粉末材料がノズル3内に飛散して光学系15に付着し、この光学系15を汚したり、最悪の場合損傷させたりしてしまう。

(発明が解決しようとする課題)

以上のように粉末材料の溶解と基板2上における金属化合物の堆積の助長との各作用を最適に行

なうためにレーザー光の出力をコントロールすることができず、その上レーザー光のエネルギー密度が不均一となり、さらに光学系を破損させることもある。

そこで、本発明は、粉末材料の溶解蒸気化と、基板2上における金属化合物の堆積の助長との各作用を最適に行なうことができ、そのうえレーザー光のエネルギー密度を均一化できるとともに光学系に影響を与えないレーザー光による膜形成装置を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

(課題を解決するための手段)

本発明は、内部に被処理体を配置した真空容器にレーザー照射手段からのレーザー光を透過する透過窓を設け、この真空容器の透過窓に対向する内壁に上記透過窓から入射し上記被処理体の上部を通過したレーザー光を吸収するレーザー光吸収体を設け、上記透過窓近傍から反応ガスを供給する反応ガス供給手段を設け、上記被処理体と対向する方向から粉末材料を供給する粉末供給手段を設け、

上記被処理体近傍にプラズマを発生する放電手段を設けたレーザー光による膜形成装置にある。

(作用)

粉末供給手段により真空容器内の被処理体と対向する方向から金属等の粉末が供給され、レーザー光照射手段および反応ガス供給手段とにより上記粉末の供給方向に交差するようにレーザー光および反応ガスが供給され、これと同時に被処理物と対をなす電極間に電圧印加手段により電圧が印加されて、被処理体近傍にプラズマが発生する。

(実施例)

この発明の一実施例について図面を参照して説明する。第1図はレーザー光による膜形成装置の構成図であり、同図において20は真空容器である。この真空容器20の内部には保持台21が設けられ、この保持台21上に例えばAg(銀)からなる基板22が載置されている。この保持台21の内部にはヒータ23が配置されてヒータ電源24からの電力供給を受けて基板22を例えば400°Cに加熱するものとなっている。また保

持台21は回転機構25と連結されて回転駆動されるようになっている。そして、真空容器20の下部の壁側には排気系26が設けられて膜形成作用に使用される金属化合物蒸気等が排出されるようになっている。さらに冷却媒質の供給路27が設けられ、冷却媒体28が真空容器20の外壁、ヒータ23周りおよび光学系周りに下部からその内部に供給されて循環し各部を冷却して排出されるようになっている。

また、上記保持台21の上側に位置する真空容器20の側壁には例えば $\text{CO}_2$ レーザ光源(以下レーザ光源)29からのレーザ光を透過する透過窓30が設けられており、この透過窓30は第2図および第3図に示されるように構成されている。図中に示されるように上記真空容器20の側壁に形成されたフランジ部31に対してフレーム32が図示しない複数本のボルトにより結合されており、このフレーム32と上記フランジ部31との間にはシール構造が設けられている。そして、上記フレーム32の中央には円形状の貫通孔33が

形成されており、この貫通孔33には $\text{KCl}$ (塩化カリウム)または $\text{ZnCl}$ (塩化亜鉛)等の物質で形成された透過体34が挿着されレーザ光を透過できるようになっている。さらに、この透過体34の外側からは管状に形成され基端部に係合縁が形成された締付け枠35が図示しないボルトにより締付け固定されている。また、上記フレーム32の上部には反応ガスを供給する反応ガス供給手段としての $\text{O}_2$ ボンベ36からの供給管37が接続されている。この供給管37の接続されたフレーム32とフランジ部31の間には上記貫通孔33を包囲するように連通した環状の流通孔38が形成されており、この流通孔38は真空容器20内に連通する噴出溝39に接続されている。この噴出溝39は上記透過体34の周囲に亘って開口されており、透過体34の全周から反応ガスが噴出されるようになっている。上記供給管37を通過して流通孔38に流入した反応ガスは上記噴出溝39から矢印A方向に噴射されることで、上記透過体34の周囲から真空容器20の内側に向

かって反応ガスの流れを作り、金属等の蒸気が透過体34に付着することを防止できる。

また、上記フレーム32の外側面には上記貫通孔33の外周部分に沿って挿着溝40が形成されており、この挿着溝40には冷却水供給管41が熱伝達状態に挿着されている。この冷却水供給管41の両端部には図示しない水の循環装置が接続されている。

そして、このように形成された透過窓30に対向する真空容器20の内側面にはレーザ光を吸収するレーザ光吸収体42が設けられている。このレーザ光吸収体42は第4図に示されるように構成されており、アルミニウム等によって形成された円筒状の中空体43と、この中空体43の底面の内側に形成された円錐状の反射体44と、上記中空体43の内部に冷却水を例えば矢印B方向に循環する図示しない冷却水循環装置とを有している。そして、上記円錐状の反射体44の軸心は矢印Cで示されるレーザ光の光軸に一致するように配設されており、この反射体44に反射されたレ

ーザ光は上記中空体43の内周面45に照射される。ここで、この中空体43の内周面45には黒色アルマイト処理が施されており、上記レーザ光を吸収するようになっている。つまり、上記レーザ光吸収体42に入射したレーザ光は上記反射体44に反射して中空体43の内周面45に照射される。この内周面45は黒色アルマイト処理されているので、レーザ光を高い効率で吸収する。そして、このレーザ光を吸収したことによって発生する熱を上記中空体43内を循環する冷却水が外部に持ち去るようになっている。

さらに、上記真空容器20の上部には第5図に示されるような粉末供給手段が設けられている。この粉末供給手段には振動式駆動源46と、この振動式駆動源46に連結された容器47が設けられている。上記振動式駆動源46は例えばパルスモータであり、矩形箱状の固定枠48に対して回動軸49が水平に貫通状態になるように支持されている。そして、回動軸49はシール装置50を介して上記固定枠48に貫通され、先端部には固

定金具51により容器47の上端が結合されている。この容器47は管状に形成されており、上端部が結合された固定金具51には、容器47に連通して金属粉末等を供給するための供給口52が穿設されている。そして、上記容器47の下端部には金網（目の粗さが#300のメッシュ）が設けられており、振動式駆動源46の回転軸の正逆回転により図面の奥行き方向に揺動状態に振動することで徐々に金属粉末が落下供給されるようになっている。ここで上記容器47内にはCuO（酸化銅）、 $Y_2O_3$ （酸化イットリウム）、 $BaCO_3$ （炭酸バリウム）の金属化合物の直径 $2\mu m$ 以下の粉末材料が供給されている。なお、金属等の粉末は市販されているVC（炭化バナジウム） $1.4\mu m$ 、または、Mo（モリブデン） $4\mu m$ 等も使用できる。

上述のように構成された容器47の下側には落路管53が設けられており、この落路管53は真下に延長されることで、先端が上記基板22に対応するように配置されている。ここで、上記落路

管53の下端は上記基板22から所定距離上方に離れて位置されており、この落路管53と基板22との間をレーザ光が通過するようになっている。そして、落路管53と容器47の間には粉末受54が設けられている。この粉末受54は固定枠48の上下に亘って軸体55が回動自在に支持されており、上端部には上記固定枠48の上部に突出する回動柄56が設けられている。上記粉末受54はこの軸体55の下側中途部に基端が支持されており、上記回動柄56を回動操作することで容器47の真下に位置させることができるようになっている。つまり、蒸着作用をしない時には、例えば、上記回動柄56を一方向に回動することで図示しないストッパに当接させると、容器47の真下に位置させ、粉末材を受取るように構成することで粉末材が落路管53側に落下することを防止できる。また、蒸着作用を行なう時には上記回動柄56を他方に回動させることにより容器47の真下から移動させ容器47からの粉末材が落路管53側に落下するようにできる。

また、上記落路管53の先端側には電極57が設けられている。この電極57は上記保持台21上に載置された基板22と対向するように設けられており、これら保持台21と電極57との間に図示しない直流高電圧電源が接続されており基板22に負の高電圧、例えば1~2KVが印加されることでグロー放電を発生するようになっている。

このように構成されることでレーザ光源29で発振されたレーザ光は、光学系58、59に反射されることで、透過窓30を透過して真空容器20の内部へ入射されるようになっている。そして、レーザ光は上記落路管43から落下される粉末材料の落下方向および基板22と電極57との間に発生するグロー放電の放電方向に対して直交する方向に照射されるようになっており、上記光学系58、59によって落下してくる粉末との接点位置でレーザ光が集光されるように調整されている。

以下、上述のごとき構成された装置の作用につ

高電圧が印加され、これと同時に $O_2$ ポンプ36から反応ガス $O_2$ が供給管37を通じて真空容器20内に供給されるとともに振動式駆動源46が駆動することで容器47から粉末材料が落路管53を通じて真空容器20内に供給される。このとき基板22と電極57の間に生じたグロー放電により基板22の近傍にプラズマが発生しており、これにより反応ガス $O_2$ は活性化される。また、ヒータ23にヒータ電源24から電力が供給されて加熱し、保持台21に載置されている基板22は加熱された状態にある。このような状態においてレーザ光源29からレーザ光を出力すると、このレーザ光は光学系58、59に反射され透過窓30を透過して真空容器20内に照射される。

そして、真空容器20内に照射されたレーザ光は落路管53から落下された粉末材料に照射され溶解蒸気化し、かつ反応ガスと反応して化合物を生成する。そして、この化合物は基板22と電極57との間の電圧勾配によ

ーザ光は上記レーザー光吸収体42に入射し吸収される。

この結果、基板22の上面にはY-Ba-Cu-O (イットリウム-バリウム-銅-酸素) 系の酸素欠損層状ペロブスカイト型超伝導の膜が形成される。なお、膜形成時に保持台21が回転機構25によって回転される。

上述のように振動式駆動源46により容器47が上端部を支点として揺動されることで粉末材料を真空容器20内に供給するように構成されているので、上記振動式駆動源46であるモータの正逆回転の早さを切換えることで、粉末材料の落下する量を制御できる。

また、透過窓30の周囲に設けられた流通孔38から反応ガスO<sub>2</sub>を供給することで、粉末材料の溶解蒸気化成分が透過窓30に付着することを防止できる。

なお、本発明は上記一実施例に限定されるものではない。例えば、基板22の材料として1.0mm厚の軟鋼を使用するとともに粉末材料として

果を表わした。

さらに、第7図に示すように歯車62の歯面に膜を形成する場合は、真空容器20の内部で歯車62を回転させる駆動機構63を設ける。この場合粉末材料をAl粉末として反応ガスO<sub>2</sub>を使用すれば、歯車62の歯面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のセラミックの膜が成長速度数百Å/minで形成できる。

また、基板と電極との間に印加する電圧は粉末材料が絶縁体であれば高周波電流を印加してもよい。また、粉末材料の供給供給手段としては振動式のものが使用されているが、これに限定されずニードル弁を使用したものや、スクリュ-式の供給手段によるものでもよい。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように構成されることで、粉末材料の溶解蒸気と基板上における金属化合物の堆積の助長との各作用を最適に行なうことができ、そのうえレーザー光のエネルギー密度を均一化できるとともに透過窓に悪影響を与えることを防止できる。また、真空容器内に入射されたレーザー光出力

Zr (ジルコニウム) を使用した場合、基板22の上面には金属化合物ZrO<sub>2</sub> (ジルコニア) の膜が成長速度が数百Å/minで形成できる。また基板22としてAl (アルミニウム) を使用した場合、基板22の上面には金属化合物Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ) の膜が成長速度が数百Å/minで形成できる。なお、これらの場合他の反応ガスO<sub>2</sub>やレーザー光の出力条件等は上記一実施例と同一としている。

また被処理体が第6図に示すように帯状の場合は、真空容器20の内部に帯状の被処理体60の巻取機構61を備えることによって被処理体60の上面に膜を形成できる。この場合、Ag (銀) またはSrTiO<sub>3</sub> (チタン酸ストロンチウム) からなる被処理体を使用して粉末材料としてCuO、Y<sub>2</sub>O、BaCO<sub>3</sub>の化合物を使用することで被処理体の上面にはY-Ba-Cu-O系の酸素欠損層状ペロブスカイト型超伝導の膜が成長速度が数百Å/minで形成できる。そして、この形成された膜は超伝導体としてのマイスナー効

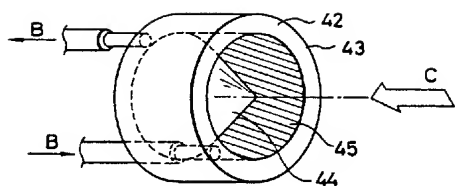
はレーザー光吸収体に吸収されるので、従来は別装置として必要であったレーザー出力の吸収装置が不要となり、装置の簡素化ができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

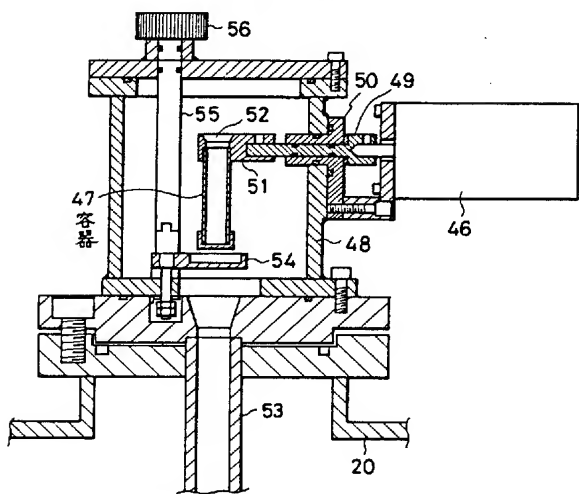
第1図乃至第5図は本発明における一実施例であり、第1図はレーザー光による膜形成装置の構成図、第2図は透過窓の正面図、第3図は第2図中におけるIII-III線部分の断面図、第4図はレーザー光吸収体の斜視図、第5図は粉末供給手段としての振動式駆動源とこれによって振動される容器の構造を示す側断面図、第6図は帯状の基板に膜形成をするための巻取機構を備えたレーザー光による膜形成装置の概略的正面図、第7図は歯車に膜を形成するレーザー光による膜形成装置の概略的正面図、第8図は従来方法によるレーザー光を用いた膜形成装置の正断面図である。

20…真空容器、21…保持台 (電圧印加手段)、29…CO<sub>2</sub>レーザー光源 (レーザー照射手段)、30…透過窓、36…O<sub>2</sub>ポンペ (反応ガス供給手段)、42…レーザー光吸収体、46…振

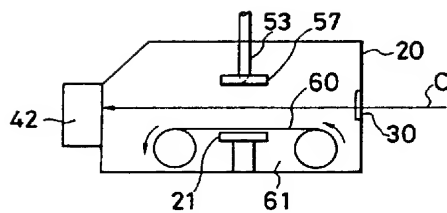




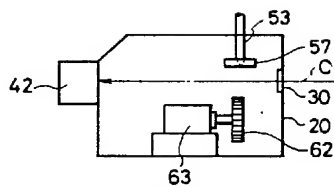
第 4 図



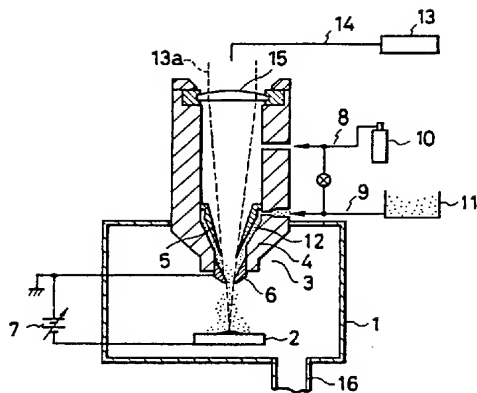
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

第1頁の続き

		識別記号	庁内整理番号
⑤Int. Cl. 5			
// B 01 J	19/08	H	6865-4 G
	19/12	G	6865-4 G
H 01 L	21/20		7739-5 F
	21/203	Z	7630-5 F

⑦発明者 村 瀬 暁 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内



**PAT-NO:** JP402093062A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 02093062 A  
**TITLE:** FILM FORMING APPARATUS  
BY LASER LIGHT  
**PUBN-DATE:** April 3, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NAKAMURA, SUGURU	
SASAKI, MITSUO	
KINOSHITA, JUNICHI	
YAMADA, MINORU	
MURASE, AKIRA	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP63244811  
**APPL-DATE:** September 29, 1988

**INT-CL (IPC):** C23C014/24 , H01B013/00 , H01L039/24 ,  
B01J019/08 , B01J019/12 , H01L021/20 ,  
H01L021/203

US-CL-CURRENT: 118/722

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To optimally promote the vaporization of a powdery material and the deposition of a metal compound onto a substrate by supplying laser light and a reactant gas in a direction intersecting the supply direction of powdery material, impressing a voltage between electrodes, and producing plasma in the vicinity of a material to be treated.

**CONSTITUTION:** A D.C. high voltage is impressed between a substrate 22 and an electrode 57, and O<sub>2</sub> as a reactant gas is supplied into a vacuum vessel 20 and also a powdery material is supplied into the vacuum vessel 20. Since plasma is produced in the vicinity of the substrate 22 by means of glow discharge, the reactant O<sub>2</sub> gas is activated. Laser light from a laser light source 29 is transmitted through a transmitting window 30, with which the inside of the vacuum vessel 20 is irradiated. The laser light melts and vaporizes the powdery material, which is allowed to react with the reactant gas to form a compound. This compound is attracted to the substrate 22 and deposited on the substrate 22. The laser light passed over the substrate 22 is allowed to be absorbed by a laser light absorber 42. By this method, a film, e.g., an oxygen-deficient superconductive Perovskite-type lamellar film can be formed on the surface of the substrate 22.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio